

Suppl. Gazzetta Ufficiale n. 223 del 23-09-2000

**MINISTERO DELL'AMBIENTE DECRETO MINISTERIALE 25 agosto 2000
Aggiornamento dei metodi di campionamento, analisi e valutazione degli inquinanti, ai
sensi del decreto del Presidente della Repubblica 24 maggio 1988, n. 203.**

IL MINISTRO DELL'AMBIENTE
DI CONCERTO CON
IL MINISTRO DELLA SANITÀ
E
IL MINISTRO DELL'INDUSTRIA, DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO

Visto il decreto del Presidente della Repubblica 24 maggio 1988, n. 203, ed in particolare l'articolo 3, comma 2, lettera b);

Visto il decreto ministeriale 12 luglio 1990, pubblicato nella Gazzetta Ufficiale - s.o. n. 51 - del 30 luglio 1990, recante: "Linee guida per il contenimento delle emissioni inquinanti degli impianti industriali e la fissazione di valori minimi di emissione" ed in particolare l'articolo 4, comma 1;

Visto il decreto ministeriale 8 maggio 1989, pubblicato nella Gazzetta Ufficiale n. 124 del 30 maggio 1989, recante: "Limitazioni delle emissioni nell'atmosfera di taluni inquinanti originati dai grandi impianti di combustione";

Vista la proposta dell'Istituto Superiore di Sanità, in data 17 marzo 1998,

Sentita la Conferenza unificata ai sensi dell'articolo 83, comma 2, del decreto legislativo 31 marzo 1998, n. 112;

DECRETA:

Art.1

Il presente decreto stabilisce i metodi di campionamento, analisi e valutazione delle emissioni, ai sensi dell'articolo 3, comma 2, del decreto 24 maggio 1988, n. 203.

Art.2

Dalla data di entrata in vigore del presente decreto, i metodi riportati nell'Allegato 4 del decreto 12 luglio 1990, sono integrati e sostituiti secondo quanto riportato negli Allegati al presente decreto.

Art.3

Il presente decreto entra in vigore il novantesimo giorno successivo alla data della sua pubblicazione nella Gazzetta Ufficiale della Repubblica italiana.



ALLEGATO 1 - Rilevamento delle emissioni in flussi gassosi convogliati di ossidi di zolfo e ossidi di azoto espressi rispettivamente come SO₂ e NO₂.¹

¹ Metodi contenuti nel rapporto ISTISAN 98/2.

Premesse

Ove riportato nella normativa vigente, con riferimento alle emissioni inquinanti in atmosfera, per «ossidi di azoto espressi come NO₂» si deve intendere anche NO_x.

Il presente metodo sostituisce i Metodi UNICHIM, riportati nel Manuale UNICHIM 122/1986, parte I e II, indicati nell'Allegato 4, Tabella 4.1 del DM 12/7/90:

M.U. 507 «Determinazione degli ossidi di zolfo in flussi gassosi convogliati - Metodo turbidimetrico»;
M.U. 540 «Determinazione degli ossidi di zolfo in flussi gassosi convogliati - Metodo gravimetrico»;
M.U. 541 «Determinazione degli ossidi di zolfo in flussi gassosi convogliati - Metodo spettrometrico alla pararosanilina»;
M.U. 544 «Determinazione degli ossidi di zolfo in flussi gassosi convogliati - Metodo all'acido fenoldisolfonico»;
M.U. 587 «Determinazione degli ossidi di zolfo in flussi gassosi convogliati - Metodo con reattivo di Griess-Saltzman».

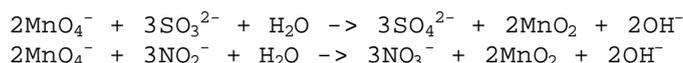
1. Oggetto e campo di applicazione

Descrizione di un metodo per la determinazione di ossidi di zolfo (SO_x = SO₂ + SO₃) e degli ossidi di azoto (NO_x = NO + NO₂) in flussi gassosi convogliati.

Il metodo è applicabile per diverse concentrazioni di SO_x e NO_x variando la concentrazione del liquido di assorbimento impiegato.

2. Principio del metodo

Assorbimento degli ossidi di zolfo e degli ossidi di azoto per gorgogliamento del flusso gassoso in una soluzione alcalina di permanganato di potassio e successiva determinazione analitica, per cromatografia a scambio ionico, dei prodotti di ossidazione (SO₄²⁻ e NO₃⁻) derivanti dalle reazioni di seguito riportate:



3. Interferenze

Tutte le sostanze riducenti allo stato gassoso e/o particellare diverse dagli inquinanti che si intendono determinare con questo metodo possono alterare la concentrazione del liquido di assorbimento, diminuendone le capacità ossidative.

4. Reagenti

Nel corso dell'analisi utilizzare acqua bidistillata e reattivi di qualità analitica.

4.1 Soluzione di assorbimento: permanganato di potassio 0,025 M in ambiente alcalino per idrossido di sodio 1,25 M².

4.2 Nitrato di potassio (titolo ≥ 99%).

4.3 Solfato di sodio (titolo ≥ 99%).

4.4 Eluente per cromatografia ionica: bicarbonato di sodio/carbonato di sodio in relazione alle caratteristiche della colonna cromatografica utilizzata.

4.5 Acqua ossigenata al 30%.

² Si consiglia di utilizzare soluzioni preparate di recente, al fine di evitare possibili fenomeni di decadimento delle stesse.



5. Apparecchiatura

Attrezzatura di uso comune di laboratorio e:

- 5.1 Sonda di prelievo in materiale idoneo, fornita di sistema filtrante, riscaldato, con filtro in fibra di quarzo o PTFE.
- 5.2 Tre assorbitori a gorgogliamento con setto poroso del tipo illustrato in fig. 1 (tipo A del DPCM 28/3/83).
- 5.3 Colonna di disidratazione con gel di silice.
- 5.4 Pompa di aspirazione per portate costanti 0,1 - 1 L/min.
- 5.5 Cromatografo a scambio ionico, equipaggiato con precolonna, colonna, soppressore, integratore o sistema computerizzato.
- 5.6 Siringa da 5 mL munita di accessorio per filtrazione dei liquidi.

6. Preparazione delle rette di taratura

6.1 Pesare 1,6306 g di KNO_3 (seccato in stufa a 105°C) e portare a volume di 1000 mL con acqua distillata; la soluzione risultante conterrà 1 mg/mL di ione NO_3^- . Costruire la retta di taratura, su almeno 3 punti, con opportune diluizioni della soluzione madre in un intervallo tale da comprendere le concentrazioni attese dai campionamenti sul campo.

6.2 Pesare 1,4786 g di Na_2SO_4 (seccato in stufa a 105°C) e portare a volume di 1000 mL con acqua distillata; la soluzione risultante conterrà 1 mg/mL di ione SO_4^{2-} . Costruire la retta di taratura su almeno 3 punti, con opportune diluizioni della soluzione madre in un intervallo tale da comprendere le concentrazioni attese dai campionamenti sul campo.

È conveniente preparare gli standard di taratura in un'unica soluzione contenente i due analiti.

7. Campionamento

- Introdurre in ciascun assorbitore 30 mL di soluzione di assorbimento 4.1 o altre soluzioni ottenute per diluizione della 4.1 con acqua bidistillata³;
- Riempire la colonna di disidratazione con gel di silice;
- Predisporre la linea di campionamento collegando i componenti secondo lo schema illustrato in fig.2;

3 In relazione alle concentrazioni attese di inquinanti, si potranno variare la concentrazione e le quantità di soluzione di assorbimento. Si tenga conto che 30 ml di soluzione 4.1 sono in di assorbire circa 48 mg di SO_x (espressi come SO_2) o circa 35 mg di NO_x (espressi come NO_2).

- Portare in temperatura il sistema riscaldante (120 - 130°C);
- Annotare l'indicazione del contatore volumetrico (V_1), l'ora di inizio del campionamento (t_1), la temperatura (T_1) del contatore volumetrico o dell'ambiente, la pressione atmosferica (P), (in generale si può assumere $P = 1013$ hPa);
- Iniziare l'aspirazione con la pompa a portata costante utilizzando la linea di campionamento descritta; la portata di aspirazione deve essere di 0,3 L/min;
- Continuare l'aspirazione per il tempo previsto dal campionamento (60 minuti), avendo cura di evitare la deposizione di eccessivi quantitativi di biossido di manganese nel primo gorgogliatore; in ogni caso sospendere il campionamento quando compare la deposizione di biossido di manganese nel secondo gorgogliatore;
- Al termine del campionamento annotare l'ora di fine campionamento (t_2), l'indicazione del contatore volumetrico (V_2) e la temperatura (T_2) del contatore volumetrico o dell'ambiente;
- Raccogliere in uso stesso contenitore la soluzione di assorbimento dei primi due gorgogliatori e separatamente quella del terzo;
- Lavare i gorgogliatori con acqua bidistillata e raccogliere la stessa nei contenitori delle rispettive soluzioni di assorbimento;
- Effettuare il lavaggio, della sezione della sonda a valle del filtro riscaldato, con acqua bidistillata, raccogliere l'eventuale condensa presente insieme all'acqua di lavaggio. Riunire alla soluzione di assorbimento dei primi due gorgogliatori. Prima di procedere alle analisi lasciare riposare le soluzioni assorbenti per almeno 36 ore.

8. Procedimento di analisi

Travasare il contenuto del primo e secondo gorgogliatore, delle loro acque di lavaggio e delle acque di lavaggio della linea di prelievo in un matraccio tarato da 100 mL (soluzione A). Travasare il contenuto del terzo gorgogliatore e delle sue acque di lavaggio in un matraccio tarato da 50 mL (soluzione B).

Direttamente nei matracci aggiungere goccia a goccia l'acqua ossigenata 4.5, mantenendo la massa in agitazione con agitatore magnetico o agitazione manuale, alla reazione.

Sospendere l'aggiunta di acqua ossigenata e l'agitazione solo quando tutto il permanganato sarà ridotto a biossido di manganese, che si depositerà come precipitato sul fondo del matraccio; il surnatante dovrà risultare incolore. Se il liquido dovesse mantenere una leggera colorazione giallo-marrone, agitare ancora fino a completamento della flocculazione.



Al fine di eliminare l'eventuale acqua ossigenata in eccesso agitare la soluzione ed eventualmente scaldare leggermente fino alla cessazione dello sviluppo di ossigeno. Portare a volume, agitare la soluzione e lasciare decantare il precipitato.

Analizzare la soluzione con cromatografo a scambio ionico 5.5; utilizzare come eluente la soluzione 4.4. Nei casi in cui venga utilizzata una colonna cromatografica non idonea a pH fortemente alcalini o nei casi in cui la risoluzione del picco dello ione fluoruro venga interferita dalla presenza di elevate quantità di OH⁻, la soluzione da analizzare deve essere trattata, nella fase di iniezione, con le opportune cartucce a scambio ionico, al fine di ridurre la concentrazione degli OH⁻.

Per il prelievo del surnatante e l'iniezione della soluzione al cromatografo utilizzare una siringa munita di filtro da 0,2 µm al fine di eliminare eventuali sospensioni.

Preparare soluzioni standard, mediante l'impiego dei reagenti 4.2 e 4.3, aventi concentrazioni confrontabili con quelle del campione in esame secondo le modalità descritte in 6.1 e 6.2.

Determinare la concentrazione in ioni SO₄²⁻ e NO₃⁻ del campione, dopo taratura dello strumento con gli standard di confronto.

9. Calcolo dei risultati

9.1 Calcolo del volume del gas campionato

$$V = V' \times \frac{273}{T+273} \times \frac{P}{1013}$$

dove:

V = volume espresso in litri di gas prelevato riferito alle condizioni normali (273 K; 1013 hPa, secco)⁴.

V' = volume in litri di gas prelevato⁵.

T = temperatura in °C del sistema di misura del volume (media del periodo di prelievo).

P = valore medio della pressione barometrica espresso in hPa rilevata durante il prelievo.

⁴ La misurazione del volume di campionamento può essere affetta da un errore in difetto, dovuto al parziale assorbimento del biossido di carbonio presente nell'effluente campionato. In genere tale errore, considerando il metodo, può ritenersi trascurabile. Tuttavia, in presenza di alte concentrazioni di biossido di carbonio (>10%), si può applicare la formula correttiva già riportata nel manuale UNICHIM n° 122, parte I, edizione 1989.

⁵ Il volume misurato al contatore può considerarsi secco poiché ha attraversato la colonna di disidratazione 5.3.

9.2 Calcolo della concentrazione di SO_x (espressa come SO₂) in emissione

$$(\text{mg} / L_I \times V_I + \text{mg} / L_{II} \times V_{II}) \times 0,67 = \text{mg}_{\text{totali}} \text{SO}_2$$

dove:

mg / L_I = mg/L di SO₄²⁻ rilevati nella analisi della soluzione A (lavaggio linea di campionamento + I e II gorgogliatore);

mg / L_{II} = mg/L di SO₄²⁻ rilevati nella analisi della soluzione B (III gorgogliatore);

V_I = volume della soluzione ottenuta trattando il liquido di assorbimento dopo il prelievo, matraccio A (0,100 L);

V_{II} = volume della soluzione ottenuta trattando il liquido di assorbimento dopo il prelievo, matraccio B (0,050 L);

0,67 = fattore di conversione SO₂/SO₄²⁻

$$\frac{\text{mg}_{\text{totali}} \text{SO}_2}{V} = \text{mg} / \text{Nm}^3 \text{SO}_2$$

dove:

V = volume espresso in m³ di gas prelevato riferito alle condizioni normali (273 K; 1013 hPa, secco).

9.3 Calcolo della concentrazione di NO_x (espressi come NO₂) in emissione

$$(\text{mg} / L_I \times V_I + \text{mg} / L_{II} \times V_{II}) \times 0,74 = \text{mg}_{\text{totali}} \text{NO}_2$$



dove:

$mg / L_I = mg/L$ di NO_3^- rilevate nella analisi della soluzione A (lavaggio linea di campionamento + I e II gorgogliatore);

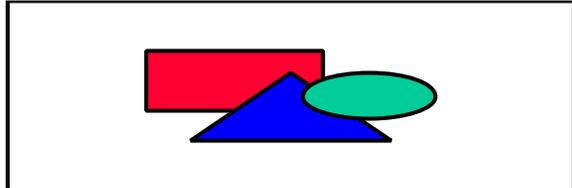
$mg / L_{II} = mg/L$ di NO_3^- rilevate nella analisi della soluzione B (III gorgogliatore);

$V_I =$ volume della soluzione ottenuta trattando il liquido di assorbimento dopo il prelievo, matraccio A (0,150 L);

$V_{II} =$ volume della soluzione ottenuta trattando il liquido di assorbimento dopo il prelievo, matraccio B (0,150 L);

0,74 = fattore di conversione NO_2/NO_3^- ;

$$\frac{mg_{totali} NO_2}{V} = mg/Nm^3 \text{ di } NO_x \text{ (come } NO_2)$$



dove:

$V =$ volume espresso in m^3 di gas prelevato riferito alle condizioni normali (273 K; 1013 hPa, secco).

Si consiglia di effettuare separatamente l'analisi della soluzione di assorbimento dell'ultimo gorgogliatore al fine di verificare l'efficienza del campionamento. Si possono considerare idonei i rilevamenti nei quali la concentrazione dell'inquinante rilevata nell'ultimo gorgogliatore sia $< 10\%$ del totale rilevato.

10. Resoconto della determinazione

Devono essere riportate almeno le seguenti indicazioni:

- 1) Esatta, indicazione del punto di campionamento (ad es.: stabilimento, impianto, linea produttiva, punto di emissione, quota di prelievo, presa di campionamento).
- 2) Data, ora e durata del prelievo.
- 3) Annotazioni circa la conduzione dell'impianto (combustibile/i, carico di processo, ecc.).
- 4) Riferimento al presente metodo; eventuali modifiche a cui si è dovuto far ricorso.
- 5) Risultati.
- 6) Limite di rivelabilità per gli eventuali composti «non rivelati».
- 7) Eventuali particolarità rilevate durante l'applicazione del metodo.

—

—

Figura 1: Assorbitore a gorgogliamento, tipo A del DPCM 28/3/83.

—

—

Figura 2: Schema di linea di campionamento per il prelievo di SO_x ed NO_x

ALLEGATO 2 - Rilevamento delle emissioni in flussi gassosi convogliati di composti inorganici del cloro e del fluoro sotto forma di gas e vapore espressi rispettivamente come HCl e HF.¹

¹ Metodi contenuti nel rapporto ISTISAN 98/2.

Premesse

Ove riportato nella normativa vigente, in riferimento alle emissioni inquinanti in atmosfera, per «composti inorganici del cloro espressi come HCl», si deve intendere anche:

- «Acido cloridrico»;
- «Cloruro di idrogeno»;
- «HCl»;
- «Composti a base di cloro espressi come acido cloridrico».

Ove riportato nella normativa vigente, in riferimento alle emissioni inquinanti in atmosfera, per «composti inorganici del fluoro espressi come HF», si deve intendere anche:

- «Acido fluoridrico»;
- «Fluoruro di idrogeno»;
- «HF».

Il presente metodo sostituisce i Metodi UNICHIM, riportati nel Manuale UNICHIM 122/1986, parte I e II, indicati nell'Allegato 4, Tabella 4.1 del DM 12/7/90:

- M.U. 588 «Determinazione dei fluoruri gassosi e dei fluoruri particellari - Metodo potenziometrico»;
- M.U. 607 «Determinazione del cloro e dell'acido cloridrico - Metodo colorimetrico»;
- M.U. 621 «Determinazione del cloro e dell'acido cloridrico - Metodo volumetrico».

1. Oggetto e campo di applicazione

Descrizione di un metodo per la determinazione dell'acido cloridrico (HCl) e dell'acido fluoridrico (HF) in flussi gassosi convogliati.

Il metodo è applicabile per diverse concentrazioni di HCl e HF variando la concentrazione del liquido di assorbimento impiegato.

2. Principio del metodo

Assorbimento dell'acido cloridrico e dell'acido fluoridrico per gorgogliamento del flusso gassoso, preventivamente filtrato, in una soluzione alcalina di idrossido di sodio (NaOH) e successiva determinazione mediante cromatografia a scambio ionico dei prodotti provenienti dalla reazione con idrossido di sodio.

3. Interferenze

La presenza di cloro, di cloruri e fluoruri particellari (che non vengono trattenuti dal sistema filtrante) comporta il loro assorbimento e la loro successiva determinazione analitica in cromatografia ionica.

- 4. Reagenti Nel corso dell'analisi usare acqua bidistillata e reattivi di qualità analitica. 4.1 Soluzione di assorbimento: idrossido di sodio 0,1 N. 4.2 Eluente per cromatografia ionica: bicarbonato di sodio/carbonato di sodio in relazione alle caratteristiche della strumentazione utilizzata. 4.3 Cloruro di sodio (titolo $\geq 99\%$).
- 4.4 Fluoruro di potassio (titolo $\geq 99\%$).

5. Apparecchiatura

Attrezzatura di uso comune di laboratorio e:

- 5.1 Sonda di prelievo, in materiale idoneo, fornita di sistema filtrante, riscaldato, con filtro in fibra di quarzo o PTFE.
- 5.2 Tre assorbitori a gorgogliamento con setto poroso del tipo illustrato in fig.1 (tipo A del DPCM 28/3/83).
- 5.3 Bagno refrigerante termostato.
- 5.4 Colonna di disidratazione con gel di silice.
- 5.5 Pompa di aspirazione per portate costanti 0,1 - 1 L/min.
- 5.6 Cromatografo ionico, equipaggiato con precolonna, colonna, soppressore e integratore o sistema computerizzato.
- 5.7 Siringa da 5 mL munita di accessorio per filtrazione dei liquidi.

6. Preparazione delle rette di taratura

6.1 Pesare 1,6495 g di NaCl (seccato in stufa a 120°C) e portare a volume di 1000 mL con acqua. La soluzione così ottenuta contiene 1 mg/mL di Cl⁻.

Costruire la retta di taratura, su almeno tre punti, con opportune diluizioni della soluzione madre in un intervallo tale da comprendere le concentrazioni attese dai campionamenti sul campo.

6.2 Pesare 3,0579 g di KF (seccato in stufa a 120°C) e portare a volume di 1000 mL con acqua. La soluzione così ottenuta contiene 1 mg/mL di F⁻.

Costruire la retta di taratura così come indicato per il punto 6.1.

7. Campionamento

- Introdurre in ciascun assorbitore 30 mL di soluzione di assorbimento 4.1.
- Riempire la colonna di disidratazione con gel di silice.
- Predisporre la linea di campionamento collegando i componenti secondo lo schema illustrato in fig.2.



- Portare in temperatura il sistema riscaldante (~ 120 - 130°C).
- Portare in temperatura il bagno refrigerante (~ 0°C).
- Annotare l'indicazione del contatore volumetrico V_I, l'ora di inizio del campionamento (t₁), la temperatura (T₁) del contatore volumetrico o dell'ambiente, la pressione atmosferica (P) (in generale si può assumere P = 1013 hPa).
- Iniziare l'aspirazione con la pompa a portata costante utilizzando la linea di campionamento descritta. Si consiglia di aspirare a portata definita di 0,5 L/minuto.
- Continuare l'aspirazione per il tempo previsto dal campionamento (60 minuti)
- Al termine del campionamento annotare l'ora di fine campionamento (t₂), l'indicazione del contatore volumetrico (V₂) e la Temperatura (T₂) del contatore volumetrico o dell'ambiente.
- Raccogliere in uno stesso contenitore la soluzione di assorbimento dei primi due gorgogliatori e separatamente quella del terzo.
- Lavare i gorgogliatori con acqua bidistillata e raccogliere la stessa nei contenitori delle rispettive soluzioni di assorbimento.
- Effettuare il lavaggio, della sezione della sonda a valle del filtro riscaldato, con acqua bidistillata e raccogliere l'eventuale condensa presente insieme all'acqua di lavaggio. Riunire l'acqua di lavaggio alla soluzione di assorbimento dei primi due gorgogliatori.

8. Procedimento di analisi

Travasare il contenuto del primo e secondo gorgogliatore, delle loro acque di lavaggio e delle acque di lavaggio della linea di prelievo in un matraccio tarato da 100 mL (soluzione A). Travasare il contenuto del terzo gorgogliatore e delle sue acque di lavaggio in un matraccio tarato da 50 mL (soluzione B).

Analizzare le soluzioni, preventivamente portate a volume, mediante tecnica cromatografica con cromatografo ionico 5.6, utilizzando come eluente la soluzione 4.2.

Nei casi in cui venga utilizzata una colonna cromatografiche non idonea a pH fortemente alcalini o nei casi in cui la risoluzione del picco dello ione fluoruro venga interferita dalla presenza di elevate quantità di OH⁻, la soluzione da analizzare deve essere trattata, nella fase di iniezione, con le specifiche cartucce di resina, al fine di ridurre la concentrazione degli OH⁻.

Preparare soluzioni standard, mediante l'impiego di soluzioni 7.1 e 7.2, aventi concentrazioni confrontabili con quelle del campione in esame.

Determinare la concentrazione in ioni Cl⁻ ed F⁻ del campione, dopo taratura dello strumento con gli standard di confronto.

9. Calcolo dei risultati

9.1 Calcolo del volume del gas campionato

$$V = V' \times \frac{273}{T+273} \times \frac{P}{1013}$$

dove:

V = volume espresso in litri di gas prelevato riferito alle condizioni normali (273 K; 1013 hPa, secco)².

V' = volume secco, in litri, di gas prelevato.³

T = temperatura in °C del sistema di misura del volume.

P = valore medio della pressione barometrica espresso in hPa rilevata durante il prelievo.

² La misurazione del volume di campionamento può essere affetta da un errore in difetto, dovuto al parziale assorbimento del biossido di carbonio presente nell'effluente campionato. In genere tale errore, considerando il metodo, può ritenersi trascurabile. Tuttavia, in presenza di alte concentrazioni di biossido di carbonio (>10%), si può applicare la formula correttiva già riportata nel manuale UNICHIM n° 122, parte I, edizione 1989.

³ Il volume misurato al contatore può considerarsi secco poiché ha attraversato la colonna di disidratazione 5.4.

9.2 Calcolo della concentrazione di HCl in emissione

$$(\text{mg} / L_I \times V_I + \text{mg} / L_{II} \times V_{II}) \times 1,03 = \text{mg}_{\text{totali}} \text{HCl}$$

dove: mg / L_I = mg/L di Cl⁻ rilevati nella analisi della soluzione A (lavaggio linea di campionamento + I e II gorgogliatore) = mg/L di Cl⁻ rilevate nella analisi della soluzione B (III gorgogliatore);

V_I = volume della soluzione, matraccio A (0,100 L);

V_{II} = volume della soluzione, matraccio B (0,050 L);

1,03 = fattore di conversione HCl/Cl⁻

mg_{tot} HCl

$$\text{-----} = \text{mg} / \text{Nm}^3 \text{HCl}$$

V

dove:

V = volume espresso in m³ di gas prelevato riferito alle condizioni normali (273 K; 1013 hPa, secco)

9.3 Calcolo della concentrazione di HF in emissione

$$(\text{mg} / L_I \times V_I + \text{mg} / L_{II} \times V_{II}) \times 1,05 = \text{mg}_{\text{totali}} \text{HF}$$



dove:

$mg / L_I = mg/L$ di F rilevate nella analisi della soluzione A (lavaggio linea di campionamento + I e II gorgogliatore)

$mg / L_{II} = mg/L$ di F rilevate nella analisi della soluzione B (III gorgogliatore);

$V_I =$ volume della soluzione, matraccio A (0,100 L);

$V_{II} =$ volume della soluzione, matraccio B (0,050 L)

1,05 = fattore di conversione HF/F-

$mg_{tot} HF$

$$\frac{mg_{tot} HF}{V} = mg/Nm^3 HF$$

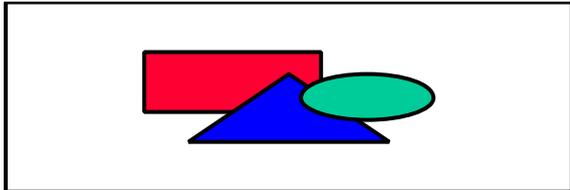
dove: v = volume espresso in m^3 di gas prelevato riferito alle condizioni normali (273 K; 1013 hPa, secco)

Si consiglia di effettuare separatamente l'analisi della soluzione di assorbimento dell'ultimo gorgogliatore al fine di verificare l'efficienza del campionamento. Si possono considerare idonei rilevamenti nei quali la concentrazione dell'inquinante rilevata nell'ultimo gorgogliatore sia < 10 % del totale rilevato.

10. Resoconto della determinazione

Devono essere riportate almeno le seguenti indicazioni:

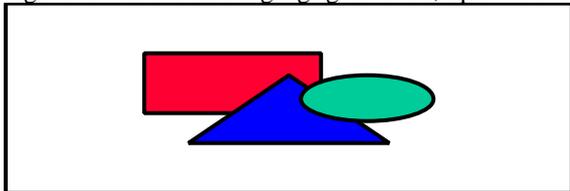
- 1) Esatta indicazione del punto di campionamento (ad es.: stabilimento, impianto, linea produttiva, punto di emissione, quota di prelievo, presa di campionamento).
- 2) Data, ora e durata del prelievo.
- 3) Annotazioni circa la conduzione dell'impianto (combustibile/i, carico di processo, ecc.).
- 4) Riferimento al presente metodo; eventuali modifiche a cui si è dovuto far ricorso.
- 5) Risultati.
- 6) Limite di rivelabilità per gli eventuali composti «non rivelati».



7) Eventuali particolarità rilevate durante l'applicazione del metodo.

—

—
Figura 1: Assorbitore a gorgogliamento, tipo A del DPCM 28/3/83.



—

—
Figura 2: Schema di linea di campionamento per il prelievo di HCl ed HF.

ALLEGATO 3 - Determinazione degli idrocarburi policiclici aromatici (IPA). Metodo gascromatografico. ¹

¹ Metodo contenuto nel Rapporto ISTISAN 97/35.

Premesse

Il presente metodo integra il Metodo ISTISAN n. 88/19 "Campionamento e dosaggio di microinquinanti in flussi gassosi convogliati" e sostituisce il capitolo 2 "Determinazione degli idrocarburi policiclici aromatici (IPA)" del Metodo UNICHIM 825/1988 "Campionamento e determinazione di microinquinanti organici", indicati nel DM 12/7/90, allegato 4 tabella 4.1.

1. Abbreviazioni e acronimi

CV	coefficiente di variazione
d.i.	diametro interno
GC	Gascromatografia
GC/MS	gascromatografia accoppiata alla spettrometria di massa
HPLC	cromatografia liquida ad alta prestazione
IPA	idrocarburi policiclici aromatici
TLC	cromatografia su strato sottile
tR	tempo di ritenzione

2. Oggetto

Descrizione di un metodo per la determinazione degli IPA con 4-6 anelli nell'estratto dei campioni prelevati alle emissioni di impianti industriali. I campioni possono essere costituiti da una delle tre fasi prelevate (materiale particolato, condensato e incondensabile) o da una combinazione di esse.

Il metodo è applicabile, in particolare, alla determinazione degli IPA classificati dalla IARC (1987) come «probabilmente» o «possibilmente cancerogeni» per l'uomo (Tabella 1; nota 1). Tra tali IPA sono inclusi quelli la cui determinazione è richiesta - quali «sostanze ritenute cancerogene» - dalla normativa per le emissioni degli impianti industriali (Gazzetta Ufficiale, 1990) (Tabella 1; nota 2).

3. Campo di applicazione

Il campo di applicazione dipende dalla matrice, dal grado di purificazione ottenibile, dalla quantità di materiale prelevabile. A titolo indicativo, il metodo consente generalmente di rivelare concentrazioni di singoli IPA dell'ordine di 0,02 µg/Nm³ (nota 3).

4. Misure di sicurezza

In considerazione dell'attività cancerogena associata alle sostanze oggetto di questo metodo, occorre prestare la massima attenzione affinché la custodia, l'uso e lo smaltimento degli IPA, delle loro soluzioni e dei campioni estratti avvenga sempre con le dovute cautele e nel rispetto della normativa, per non causare danni agli operatori e all'ambiente.

5. Principio del metodo

L'estratto viene purificato mediante TLC su gel di silice. L'identificazione ed il dosaggio dei singoli IPA vengono effettuati mediante GC con colonna capillare e rivelatore a ionizzazione di fiamma. L'identificazione degli IPA viene confermata, se necessario ai fini della conformità ai valori limite, mediante GC/MS su campioni selezionati.

6. Interferenze

Interferisce qualunque composto che, presente nel campione dopo la purificazione, eluisca in GC con tR approssimativamente uguale a quello degli IPA da determinare. Le interferenze possono essere costituite, oltre che da altri IPA presenti nel campione, anche da contaminanti presenti nei solventi, nei reagenti, nella vetreria ed in altra attrezzatura di laboratorio. L'uso, in particolare, di vetreria scrupolosamente pulita (nota 4) e di solventi ad elevata purezza aiuta a minimizzare i problemi dovuti alle interferenze. L'analisi del bianco-reagenti (v. sez. 10.1) consente di tenere sotto controllo eventuali interferenze provenienti dai materiali e dai reagenti.

7. Reagenti

La purezza deve essere comunque tale che l'analisi del bianco-reagenti soddisfi i criteri riportati in sez. 10.1.

7.1 Toluene, n-esano ed acetone: tutti a purezza almeno 'per HPLC' o equivalente, oppure ridistillati prima dell'uso.

7.2 Solfato di sodio anidro, per analisi.

7.3 Benz[a]antracene, benzo[b]fluorantene, benzo[k]fluorantene, benzo[a]pirene, dibenz[a,h]antracene, dibenzo[a,e]pirene, dibenzo[a,h]pirene, dibenzo[a,i]pirene, dibenzo[a,l]pirene, indeno[1,2,3-cd]pirene, eventuali altri IPA (nota 5): ognuno come standard puro a purezza nota ovvero in soluzione a concentrazione nota e preferibilmente certificata.

7.4 Miscela commerciale dei 16 IPA 'prioritari' per l'US EPA (1984) o altra miscela equivalente ai fini del controllo delle prestazioni della colonna e del sistema GC (v. sez. 14.1).

7.5 Standard surrogato (nota 6).

7.6 Standard interno (eventuale; v. sez. 14.3): standard puro a purezza nota ovvero in soluzione a concentrazione nota e preferibilmente certificata.

8. Apparecchiature

8.1 Normale attrezzatura di laboratorio.



- 8.2 Palloni per evaporatore rotante da 50 ml in vetro scuro.
- 8.3 Microsiringhe in vetro da 100 - 250 - 500 µl.
- 8.4 Vials (flaconcini) in vetro, con tappo a vite munito di guarnizione teflonata, con le seguenti capacità approssimate: 5 ml, in vetro chiaro, graduati e a fondo conico; 20 ml, in vetro chiaro; 40 ml, in vetro scuro (o da avvolgere accuratamente in foglio d'alluminio).
- 8.5 Attrezzatura per TLC preparativa; la seguente è suggerita a titolo indicativo:
- 8.5.1 micropipette monouso in vetro da 100 µl per la deposizione del campione;
- 8.5.2 lastre al gel di silice 70-230 mesh con indicatore di fluorescenza, spessore 1 mm, su vetro 20 x 20 cm;
- 8.5.3 vasche di vetro con coperchio, per il lavaggio e lo sviluppo delle lastre;
- 8.5.4 lampada UV a 254 nm e occhiali per protezione UV;
- 8.5.5 spatola in acciaio inossidabile con bordo tagliato dritto;
- 8.5.6 colonnina di vetro, senza rubinetto, d.i. 1-2 cm, lunghezza minima 15 cm, con setto in vetro sinterizzato sostituibile con un batuffolo di ovatta sgrassata (mediante estrazione in Soxhlet con n-esano per una notte e poi lavata con il solvente d'eluizione prima dell'uso).
- 8.6 Attrezzatura per GC:
- 8.6.1 gascromatografo con iniettore on column e rivelatore a ionizzazione di fiamma;
- 8.6.2 colonna capillare in silice fusa, con fase stazionaria (preferibilmente 'chimicamente legata') '5% fenil, 1% vinilmetilpolisilossano' oppure '5% fenilmetilpolisilossano', lunghezza 25-30 m, d.i. 0,20-0,32 mm, spessore 0,25-0,33 µm;
- 8.6.3 sistema elettronico per l'acquisizione e l'elaborazione dei dati (integratore o computer con idoneo programma);
- 8.6.4 gas di trasporto ultrapuro costituito da: elio, ulteriormente purificato mediante setacci molecolari, oppure - preferibilmente - idrogeno fornito da un generatore;
- 8.6.5 siringa da 5 µl per l'introduzione del campione.
- 8.7 Gascromatografo accoppiato ad uno spettrometro di massa: con caratteristiche idonee al tipo di analisi richiesta (v. sez. 15).

8.8 Azoto ad elevata purezza, ulteriormente purificato attraverso gel di silice e setacci molecolari.

8.9 Illuminazione del laboratorio.

Deve essere evitata l'esposizione a luce solare diretta delle matrici prelevate, dei campioni a qualunque stadio della procedura, delle soluzioni di IPA. Usare illuminazione al tungsteno. Le lampade fluorescenti possono essere usate solo se fornite di schermo per le radiazioni UV.

8.10 Conservazione degli standard.

Gli standard puri e in soluzione, così come le miscele di standard sia concentrate che diluite, devono essere conservati in frigorifero a +4°C.

9. Preparazione delle soluzioni di standard

9.1 Miscela standard di IPA

Contiene tutti gli IPA da determinare. E' raccomandabile che contenga anche lo standard surrogato (nota 6).

9.1.1 Preparazione dai singoli materiali puri

Si pesano accuratamente ca. 5,0 mg di sostanza dentro un vial di vetro chiaro da 20 ml e si aggiungono alcuni millilitri di toluene (nota 7). A dissoluzione avvenuta (prestare particolare attenzione nel valutare visivamente la completa dissoluzione della sostanza), la soluzione viene trasferita quantitativamente in pallone tarato da 25 ml, con ripetuti lavaggi; è raccomandabile un controllo GC dell'ultimo lavaggio per verificare che siano assenti tracce rivelabili della sostanza e dunque che il trasferimento sia stato quantitativo. La soluzione viene portata a volume (concentrazione risultante della soluzione madre: ca. 0,2 mg/ml). Si analizzano in GC ca. 0,5 µl della soluzione madre, al fine di verificare l'effettiva purezza della sostanza disciolta. Si trasferisce poi la soluzione madre in vial da 40 ml di vetro scuro, per la conservazione (nota 8).

Si prelevano volumi noti di ognuna delle soluzioni madre e si trasferiscono in pallone tarato di idoneo volume. Si porta a volume con toluene e si trasferisce in vial di vetro scuro. Per opportuna diluizione di tale miscela con toluene, si prepara la miscela standard (o, se necessario, più di una) a concentrazione dell'ordine di grandezza di quella attesa nei campioni in esame. Si analizza in GC 1 µl della miscela standard e si verifica l'assenza di picchi interferenti. Si trasferisce infine in vial di vetro scuro (nota 9).

9.1.2 Preparazione dalle soluzioni commerciali dei singoli IPA

Le soluzioni commerciali concentrate vengono analizzate in GC al fine di verificare l'effettiva purezza della sostanza disciolta. Opportune aliquote di tali soluzioni vengono unite e la miscela risultante viene diluita con toluene in modo da ottenere la miscela (o le miscele) standard, come riportato al precedente punto 9.1.1.

9.2 Soluzione dello standard surrogato

Si scioglie lo standard nel solvente usato per l'estrazione della fase, corrispondente (materiale particolato, condensato od incondensabile). La soluzione madre va opportunamente diluita in modo tale che l'aliquota da aggiungere alla fase da estrarre (v. sez. 11) contenga una quantità di surrogato sull'ordine di grandezza atteso degli IPA da determinare.

10. Controllo di qualità

I seguenti controlli devono essere effettuati:

(a) inizialmente, prima di effettuare il prelievo dei campioni reali (nota 10);



- (b) come controllo regolare, in linea di massima ogni 20 determinazioni od ogni tre mesi;
- (c) ogniqualevolta si modifichi la procedura di trattamento dei campioni;
- (d) limitatamente al controllo del bianco-reagenti (v. sez. 10.1), ogniqualevolta si cambi marca, tipo o lotto di un qualunque, materiale (nota 11).

10.1 Bianco-reagenti

Si sottopone ogni substrato utilizzato per il campionamento (sistema filtrante, materiale adsorbente o assorbente; v. sez. 11) 'bianco' (cioè, non esposto) all'intero processo analitico, a partire dall'estrazione, nelle stesse condizioni e con gli stessi materiali impiegati per l'analisi dei campioni reali.

Nel gascromatogramma del bianco-reagenti, picchi interferenti con gli IPA da determinare dovrebbero essere assenti oppure presenti a livelli trascurabili (con un segnale inferiore indicativamente al 10% di quello dell'IPA 'interferito' nei campioni reali).

Nel calcolo dei risultati, occorre tener conto di un'eventuale presenza di picchi interferenti non eliminabili. In questo caso, la quantità dell'interferenza deve essere calcolata come media - in linea di massima - di tre analisi replicate del bianco-reagenti. Ciò è necessario a causa della variabilità, generalmente elevata, del segnale di tali interferenze.

10.2 Recupero

La prova viene effettuata in triplicato su campioni 'bianchi'. Un'opportuna aliquota di miscela standard (v. sez. 9.1), tale che le quantità risultanti di IPA e dell'eventuale surrogato siano sull'ordine di grandezza di quelle attese nei campioni reali, viene aggiunta al materiale che deve essere sottoposto ad estrazione, e precisamente a: (a) il sistema filtrante; (b) una quantità d'acqua distillata (pre-estratta con cloruro di metilene) circa uguale a quella attesa per la condensa; (c) l'adsorbente ovvero il liquido assorbente.

Si versa il solvente d'estrazione nell'estrattore. Quindi, si eseguono l'estrazione e le successive fasi della determinazione nelle stesse condizioni e con gli stessi materiali impiegati per i campioni reali. Il campione finale da analizzare in GC viene concentrato allo stesso volume della miscela standard inizialmente aggiunta.

Il recupero percentuale viene determinato rapportando la risposta gascromatografica del campione (valore medio delle tre determinazioni) a quella ottenuta, nello stesso giorno, con la miscela standard usata per l'aggiunta. Ogni analisi GC (sia dei campioni che della miscela standard) deve essere effettuata in duplicato, con i criteri riportati nella sez. 14. Il recupero dovrebbe risultare > 60%, con un CV relativo alle tre determinazioni ≤ 20%, per ogni IPA da determinare e per il surrogato. In particolari condizioni, il superamento di questi livelli può essere considerato accettabile (nota 12).

10.3 Ripetibilità

(a) Per ogni insieme omogeneo di campioni (nota 13), deve essere valutata la ripetibilità ottenibile nell'applicazione del metodo da parte di un determinato operatore con una determinata apparecchiatura. La prova viene effettuata su n (≥3) estratti provenienti da n campioni dell'insieme, purificando ed analizzando z (≥3) aliquote di ogni estratto.

(b) In alternativa, ed in particolare quando i campioni da analizzare non si ritengano omogenei oppure siano in numero limitato (uno o alcune unità), si può valutare la ripetibilità campione per campione, purificando ed analizzando z (≥3) aliquote dell'estratto. In questo caso, il risultato di ogni campione è la media delle z determinazioni.

In entrambi i casi a e b, il CV relativo ad ogni campione dovrebbe risultare ≤ 20% per ogni IPA da determinare e per il surrogato. In particolari condizioni, il superamento di questi livelli può essere considerato accettabile (nota 12).

Una volta così determinati il recupero e la ripetibilità, tutte le misure relative all'insieme omogeneo di campioni devono essere effettuate senza modificare operatore ed apparecchiatura (nota 14).

11. Campionamento ed estrazione

Il prelievo e l'estrazione dei campioni sono descritti in un precedente documento (Gds ISS, 1988) riprodotto, per la parte di interesse, in Appendice 1.

Prima dell'estrazione viene depositata la soluzione dell'eventuale standard surrogato (in volume di almeno 500 µl) sul materiale che deve essere sottoposto ad estrazione, direttamente dentro l'estrattore.

12. Concentrazione degli estratti

Gli estratti del materiale particolato, del materiale condensato e di quello incondensabile vengono combinati in un unico estratto, il quale viene concentrato in evaporatore rotante a ca. 2 ml, sotto vuoto (mediante pompa ad acqua o sistema equivalente) e ad una temperatura del bagno inferiore a 40°C (nota 15). Si trasferisce l'estratto concentrato, insieme ai lavaggi (prestare particolare attenzione al lavaggio quantitativo dell'intera superficie interna del pallone), in un vial di vetro chiaro, graduato e a fondo conico da 5 ml, e si concentra a ca. 0,1 ml sotto leggero flusso d'azoto.

13. Purificazione per TLC

Prima dell'uso, la lastra viene preparata e lavata con la seguente procedura.

Con una matita a mina dura, vengono segnate con tratto leggero sulla lastra: la linea di deposizione, a 2 cm da un bordo; l'arrivo del fronte del solvente, a 2 cm dal bordo opposto; le demarcazioni, sulla linea di deposizione, per i campioni ed il riferimento (nota 16).

A titolo orientativo, si suggerisce la seguente disposizione delle demarcazioni per il trattamento simultaneo di due campioni: bordo esterno di 2 cm - corridoio di 4 cm per il primo campione - corridoio di separazione di 2 cm - corridoio centrale di 4 cm per il riferimento - corridoio di separazione di 2 cm - corridoio di 4 cm per il secondo campione - bordo esterno di 2 cm (le demarcazioni risultano dunque a 2-6-8-12-14-18 cm da un bordo laterale).



La lastra viene quindi lavata con acetone, ponendola in una vasca per TLC e facendo correre il fronte del solvente per circa 19 cm (senza fargli raggiungere il bordo superiore della lastra) (nota 17). Si fa quindi asciugare sotto cappa aspirante 9 si conserva in essiccatore con gel di silice fino al momento dell'uso. La lastra va utilizzata entro una settimana dal lavaggio.

Subito prima di effettuare la cromatografia, si prepara la miscela eluente (n-esano-toluene 1:1 vol.), la si sversa in una vasca per TLC (contenente due fogli di carta da filtro prelavati con la stessa miscela di solventi, appoggiati contro le due pareti maggiori) imbibendo i due fogli in modo che aderiscano alle pareti, e si lascia equilibrare per almeno un'ora.

L'estratto concentrato viene depositato con capillare di vetro sulla lastra TLC, insieme ai lavaggi del vial, lungo una sottile striscia di 4 cm. Come riferimento, viene depositata, sotto forma di macchia e al centro del corridoio centrale, un'opportuna aliquota di miscela standard (v. sez. 9.1), tale che ogni IPA sia presente in quantità approssimativamente pari a 1 µg. Verificare in una prova preliminare che il bordo inferiore della striscia e della macchia siano sopra il livello del solvente presente nella vasca al momento dell'introduzione della lastra nella vasca stessa.

Lasciato evaporare il solvente (non impiegare aria sotto pressione!), la lastra viene posta nella vasca per TLC (la vasca e la faccia superiore del coperchio vanno accuratamente ricoperti con foglio d'alluminio) e sviluppata al buio, fino a 2 cm dal bordo superiore. Si lascia la lastra sotto cappa aspirante per 1-2 min, al buio. Osservando la lastra ancora umida sotto la lampada UV, per un tempo quanto più breve possibile, si delimita con una matita a mina dura e con tratto leggero un riquadro intorno alla macchia fluorescente dei due campioni (indossare guanti e occhiali per protezione dalle radiazioni UV!). Dopo evaporazione del solvente, viene inciso con la spatola il primo riquadro; poi viene grattato, raccolto, frantumato e versato in colonnina (effettuare queste operazioni sotto cappa aspirante!) (nota 18).

Gli IPA vengono eluiti con 20 ml di toluene. Al termine dell'eluizione, il gel di silice viene posto sotto pressione con azoto per raccogliere la maggior quantità possibile di solvente.

L'eluato viene raccolto in pallone scuro da 50 ml e concentrato a ca. 1 ml, dapprima in evaporatore rotante e poi sotto flusso d'azoto in un vial di vetro chiaro, graduato e a fondo conico da 5 ml (v. sez. 12).

Se l'analisi non viene effettuata immediatamente, il campione viene conservato in frigorifero a +4°C.

11. Analisi GC

Subito prima dell'analisi, il campione viene ulteriormente concentrato sotto flusso d'azoto a poco meno di 100 µl e se ne misura accuratamente il volume mediante microsiringa da 100 µl (nota 19).

14.1 Condizioni operative

Di volta in volta, in funzione della strumentazione e dei campioni in esame, devono essere definite le condizioni ottimali. Le prestazioni della colonna e del sistema GC devono essere controllate con regolarità mediante analisi della miscela riportata in sez. 7.4 (nota 20).

Le seguenti condizioni, con la colonna riportata in sez. 8.6.2, vengono indicate a scopo orientativo per la determinazione degli IPA riportati in tabella 1:

Temperatura del rivelatore: 310°C.

Temperatura del forno: 1 min a 90°C, 90-190°C a 25°C/min, 190-300°C a 6°C/min, isoterma finale a 300°C per il tempo necessario all'uscita degli ultimi picchi (nota 21).

Volume da iniettare: 1,0 µl.

Dopo l'analisi, il campione - diluito a ca. 1 ml con toluene - viene conservato in frigorifero a +4°C.

14.2 Identificazione

L'individuazione dei picchi di interesse viene provvisoriamente effettuata mediante confronto dei tempi di ritenzione con quelli della miscela standard (v. sez. 9.1). Poi, viene confermata con il «metodo delle aggiunte», cioè analizzando il campione arricchito con la miscela standard (nota 22). Per un insieme omogeneo di campioni (nota 13), l'arricchimento può essere effettuato una tantum.

Per una conferma definitiva, si effettua l'analisi GC/MS (v. sez. 15.1).

Particolare attenzione va posta nella conferma di eventuali picchi il cui tR è compatibile con quello dei dibenzopireni (nota 23).

14.3 Dosaggio

L'analisi quantitativa viene effettuata con il metodo degli standard esterni, impiegando la miscela standard (v. sez. 9.1). Il metodo dello standard interno non è generalmente raccomandabile (nota 24).

Il risultato di ogni determinazione (sia del campione che della miscela standard) è dato dalla media di 2 (o più) analisi replicate. La ripetibilità di due analisi dovrebbe essere tale che la seconda misura sia contenuta entro ±10% del valore della prima, per ogni IPA (valgono anche in questo caso le indicazioni della nota 12).

Le analisi del campione e della miscela standard devono essere effettuate nello stesso giorno e nelle stesse condizioni operative. Prima di accettare come valida l'analisi, si verifica che il recupero percentuale del surrogato sia simile a quello ottenuto nelle prove preliminari su campioni 'bianchi' (v. sez. 10.2).

La diluizione del campione da analizzare deve essere aggiustata in modo che, per ogni IPA da determinare, la risposta (area o altezza del picco) non sia superiore o inferiore di oltre 10 volte rispetto a quella ottenuta con la miscela standard.

Al fine di poter valutare l'affidabilità della misura fornita dal sistema di acquisizione ed elaborazione dei dati, questo



deve essere impostato in modo da mostrare sia la linea di base costruita sia (in caso di misura dell'area) l'inizio e la fine di ogni picco integrato. Occorre quindi controllare che la linea di base costruita segua effettivamente la base dei picchi di interesse. Non potendo attuare questo controllo, è preferibile dosare la sostanza misurando manualmente le altezze dei picchi.

Inoltre, affinché siano evidenti eventuali picchi parzialmente sovrapposti, è opportuno che il parametro 'attenuazione' sia scelto in modo tale che i picchi di interesse siano tutti 'in scala'.

In caso di picchi parzialmente sovrapposti a picchi interferenti, è preferibile utilizzare le misure relative alle altezze piuttosto che alle aree, tranne che per i tre benzofluoranteni. Questi rappresentano infatti un caso particolare: non sono risolti tra loro e, dovendo essere tutti e tre determinati, il risultato viene riportato come somma delle tre sostanze. Dunque, è più accurata una loro misura mediante l'area del picco risultante (la somma delle aree, nel caso siano integrati come due o tre picchi).

14.4 Interferenze

Una volta adottato un programma termico per un insieme di campioni, se in un determinato campione si osservano picchi di IPA parzialmente sovrapposti a picchi interferenti, si può, in funzione dell'obiettivo dell'analisi:

(a) tentare di separare le interferenze modificando l'incremento di temperatura nella seconda rampa (v. sez. 14.1.

Può essere sufficiente anche una variazione di 1°C/min; occorre ovviamente analizzare nelle condizioni modificate anche la miscela standard di riferimento);

(b) ricorrere all'analisi GC/MS (v. sez. 15.2.a);

(c) stimare la concentrazione e riportare il risultato come «approssimato» o, se del caso, come «<...» o «>...».

La presenza di un'interferenza viene generalmente evidenziata dalla forma del picco gascromatografico, a meno che non sia esattamente coeluyente con l'IPA.

15. Analisi GC/MS

15.1 Conferma dell'identificazione

L'identificazione effettuata in GC con il «metodo delle aggiunte» (v. sez. 14.2) deve essere confermata mediante GC/MS. Tale analisi può essere effettuata una tantum per ogni insieme omogeneo di campioni (nota 13). Essa va comunque ripetuta:

(a) quando si è a conoscenza di (o si suppongono) variazioni delle emissioni (modifiche del materiale combusto o delle condizioni di combustione, ecc.);

(b) ogniqualvolta si abbia motivo di ritenere che il profilo gascromatografico possa essere cambiato.

La conferma deve essere comunque effettuata per quei campioni che - sulla base dell'analisi GC - risultino non conformi ai valori limite di emissione o ad eventuali altri standard di riferimento (comunque siano fissati: per singoli IPA, per la classe degli IPA, ovvero per una classe più generale che li includa).

Si può evitare invece di effettuare l'analisi GC/MS se le concentrazioni risultanti dall'analisi GC sono inferiori ai valori limite. In questo caso, i risultati devono essere tuttavia considerati come «possibilmente sovrastimati», non potendosi escludere il contributo di interferenze.

L'identificazione viene effettuata mediante esame dello spettro di massa e confronto con lo spettro dello standard puro (nota 25). Tale spettro dovrebbe preferibilmente essere quello ottenuto con il proprio strumento e nelle stesse condizioni d'analisi del campione, piuttosto che lo spettro fornito dalle librerie disponibili in commercio.

15.2 Altri impieghi relativi al dosaggio

Vengono qui accennati, a titolo indicativo:

(a) Per campioni contenenti interferenze che non consentono un dosaggio accurato mediante GC, si può ricorrere all'analisi GC/MS con tecnica Single Ion Monitoring (SIM).

(b) L'analisi quantitativa può essere effettuata in GC/MS, mediante l'uso di IPA isotopicamente marcati aggiunti al campione, quali standard interni:

(i) Prima dell'estrazione. Gli standard interni devono essere scelti in modo che i tR gascromatografici siano compresi nell'intervallo dei tR degli IPA da determinare. Con tale procedura, i risultati quantitativi già includono, per ogni singolo campione, la correzione per il recupero.

(ii) Prima dell'analisi. Viene aggiunto al campione un piccolo volume (ad es., 10 µl) di una miscela di IPA isotopicamente marcati, ad idonea concentrazione (cfr. nota 24).

In entrambi i casi a e b, occorre comunque verificare che il recupero e la ripetibilità della determinazione soddisfino i livelli di qualità riportati nelle sez. 10.2 e 10.3.

16. Calcolo dei risultati

Per calcolare la concentrazione C in atmosfera del singolo IPA in un campione, si applica la seguente formula:

$$C = \frac{R_{\text{camp}} \times \text{Conc}_{\text{st}} \times \text{Vol}_{\text{camp}}}{R_{\text{st}} \times \text{Vol}_{\text{ar}} \times 1000} \quad \mu\text{g}/\text{Nm}^3$$

dove:

R_{camp} : risposta (area o altezza) misurata per il campione (volume iniettato = 1,0 µl)

R_{st} : risposta misurata per la miscela standard (volume iniettato = 1,0 µl)

Conc_{st} : concentrazione dell'IPA nella miscela standard (µg/ml)

Vol_{camp} : volume del campione prima dell'analisi (µl)

Vol_{ar} : volume d'aria aspirata durante il campionamento (Nm³), riferito alle condizioni normali (0°C, 1013 hPa)



Il valore C della concentrazione così calcolata va poi corretto, salvo il caso riportato in sez. 15.2.b.i, in base al recupero percentuale stimato mediante la prova riportata in sez. 10.2, secondo la seguente formula:

$$C_{\text{corr}} = \frac{C \times 100}{R_{\text{ec}}}$$

dove: C_{corr} : concentrazione corretta per il recupero R_{ec} : recupero percentuale

Se la ripetibilità della determinazione viene valutata campione per campione (v. sez. 10.3.b), il valore della concentrazione è dato dalla media aritmetica delle z analisi dell'estratto.

17. Resoconto della determinazione

Devono essere riportate le seguenti indicazioni:

- 1) Esatta indicazione del punto di campionamento (ad es.: stabilimento, impianto, linea produttiva, punto di emissione, quota di prelievo, presa di campionamento).
- 2) Data e ora del prelievo.
- 3) Annotazioni circa la conduzione dell'impianto (combustibile/i, carico di processo, ecc.).
- 4) Riferimento al presente metodo; eventuali modifiche a cui si è dovuto far ricorso.
- 5) Risultati.
- 6) Limite di rivelabilità per gli IPA 'non rivelati' (nota 26).
- 7) Eventuali particolarità rilevate durante l'applicazione del metodo.

Riferimenti bibliografici

Gazzetta Ufficiale (1990) Decreto ministeriale 12/7/1990 «Linee guida per il contenimento delle emissioni inquinanti degli impianti industriali e la fissazione dei valori minimi di emissione». Suppl. ord. G.U. n. 176 del 30/7/1990.

Gruppo di Studio Istituto Superiore di Sanità «Emissioni atmosferiche da impianti di incenerimento» (1988), Campionamento e dosaggio di microinquinanti in flussi gassosi convogliati. Istituto Superiore di Sanità, Roma (Rapporti Istisan; 88/19).

IARC (1987) Overall Evaluations of Carcinogenicity: An Updating of IARC Monographs Volumes 1 to 42. Mon. Eval. Carcin. Risk Hum., Suppl. 7. IARC, Lyon.

Menichini E. (1994) Polycyclic aromatic hydrocarbons: identity, physical and chemical properties, analytical methods. Istituto Superiore di Sanità, Roma (Rapporti Istisan; 94/5).

Menichini E., Cecinato A., Chiavarini S., Corradetti E., Cremisini C., Croce G., Fuselli S., La Rocca C., Martines C., Monfredini F., Pala M., Viviano G. (1995) La determinazione degli idrocarburi policiclici aromatici nelle emissioni atmosferiche da inceneritori: risultati di uno studio collaborativo nazionale. Istituto Superiore di Sanità, Roma (Rapporti Istisan; 95/19).

US EPA (1984) Method 610-Polynuclear Aromatic Hydrocarbons. In: Guidelines Establishing Test Procedures for the Analysis of Pollutants Under the Clean Water Act. Environmental Protection Agency, US Federal Register 49, No. 209, October 26, 1984, 43344-43352.

Viviano G. e Fuselli S. (1990) (a cura di) Gruppo di Studio Istituto Superiore di Sanità «Emissioni atmosferiche da impianti di incenerimento». Determinazione degli Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA). Metodo gascromatografico. Istituto Superiore di Sanità, Roma (Rapporti Istisan; 90/33).

Note

- (1) Il recupero dei quattro dibenzopireni (in particolare, dell'isomero a, h) può risultare notevolmente inferiore a quello degli altri IPA (Menichini et al., 1995). Specifica attenzione va posta nella verifica del recupero di tali sostanze e dunque dell'applicabilità del metodo ad esse.
- (2) Le «sostanze ritenute cancerogene» sono elencate, nel citato decreto, in allegato 1, Tabella A1, classe I. In tale elenco, è riportato il 'dibenzo[a]pirene': con questa nomenclatura - impropria - non è possibile identificare un singolo composto; esso va inteso quindi come l'insieme dei quattro dibenzo[a]pireni - cioè i composti ottenuti dalla condensazione del pirene con due anelli benzenici, di cui uno sul lato a del pirene - classificati dalla IARC (1987) come «possibili cancerogeni per l'uomo».
- (3) Si ricava tale concentrazione adottando i seguenti valori, tipicamente riscontrabili in questa determinazione: volume di prelievo intorno a 3-5 Nm³, volume del campione concentrato prima dell'analisi pari a ca. 100 µl, limite di rivelabilità analitico dell'ordine di 0,5 ng/µl, efficienza di recupero intorno al 75%. A titolo indicativo, in uno studio (Menichini et al., 1995) su campioni di 10 g di ceneri provenienti da un impianto di incenerimento di rifiuti solidi urbani, abbattute mediante elettrofiltro, il limite di rivelabilità del metodo è risultato intorno a 5 ng/g. Il metodo consente dunque la verifica del rispetto del valore limite di emissione in vigore (Gazzetta Ufficiale, 1990), così come quello della normativa attualmente in itinere relativa all'incenerimento di rifiuti urbani e pericolosi, pur considerando che tali limiti si riferiscono cumulativamente ad un insieme di IPA e di altre sostanze.
- (4) E' particolarmente importante che tutta la vetreria, ed in particolare quella contenente soluzioni concentrate, venga lavata - subito dopo l'uso - con l'ultimo solvente impiegato e poi sciacquata abbondantemente con acetone ad elevata purezza. Subito prima dell'uso, la vetreria viene ulteriormente lavata con lo stesso solvente che dovrà esservi impiegato.
- (5) Non è necessario includere anche il benzo[j]fluorantene, in quanto coeluyente con gli altri due isomeri b e k (il



risultato viene infatti espresso come somma dei tre isomeri). Nella preparazione di questa miscela, viene escluso l'isomero j per analogia con le miscele in commercio (v. sez. 9.1.2) che contengono di norma solo gli altri due.

(6) E' una sostanza (IPA o altro composto poliaromatico) che si raccomanda di aggiungere ad ogni campione prima dell'estrazione, con funzione di «tracciante»: conoscendone il recupero nelle condizioni del metodo (determinato in prove replicate sul bianco-reagenti), esso consente di tenere sotto controllo l'applicazione sostanzialmente corretta del metodo al singolo campione in esame; consente, cioè, di verificare l'assenza di errori grossolani nel trattamento del campione. Lo standard surrogato deve avere le seguenti caratteristiche:

(a) recupero simile a quello degli IPA da determinare;

(b) presenza in quantità non rivelabili o trascurabili nella matrice in esame e nel bianco-reagenti;

(c) tR gascromatografico compreso nell'intervallo dei tR degli IPA da determinare;

(d) tR gascromatografico tale che il picco esca in una zona quanto più possibile pulita del gascromatogramma (il requisito della linea di base pulita è tuttavia meno stringente che per l'eventuale standard interno (v. nota 24), in quanto lo standard surrogato, non viene usato - come lo standard interno - per l'analisi quantitativa).

A causa di tali limitazioni (in particolare, quelle esposte ai punti b e d), non c'è uno standard raccomandabile come valido per ogni tipo di campione e dunque va scelto caso per caso. Si segnalano le seguenti sostanze come possibili surrogati: benzo[a]crisene (o picene), benzo[b]crisene, indeno[1,2,3-cd]fluorantene.

(7) A fini di sicurezza, per ridurre la manipolazione degli IPA standard e dunque il rischio di contaminazione, si raccomanda di cercare di prelevare la quantità necessaria con un'unica operazione (si consideri che generalmente 5 mg di IPA corrispondono approssimativamente ad una punta di spatola). Se la quantità di 5 mg dovesse essere largamente superata, potrebbero esserci problemi nel solubilizzare completamente la polvere, particolarmente con i composti a maggior peso molecolare in questo caso, dopo decantazione, la soluzione surnatante limpida viene travasata nel pallone tarato (se necessario, di capacità superiore a 25 ml) e si aggiunge toluene fresco nel vial.

(8) Marcare il livello della soluzione in occasione della preparazione e poi ad ogni prelievo, per poter verificare che non ci sia stata evaporazione significativa di solvente. Si suggerisce di preparare nuovamente le soluzioni madre dopo circa un anno.

(9) Marcare il livello della soluzione in occasione della preparazione e poi ad ogni prelievo, per poter verificare che non ci sia stata evaporazione significativa di solvente. Controllare con regolarità che non ci sia stata degradazione a carico di uno o più IPA, verificando la costanza del profilo gascromatografico della miscela. Poiché i tR dei singoli IPA possono variare (al variare delle condizioni operative, della lunghezza della colonna, ecc.), si raccomanda di effettuare tale verifica mediante le aree (piuttosto che le altezze) dei picchi. Preparare nuovamente la miscela standard appena si constata o si sospetta una modifica nel titolo.

(10) Per «campioni reali» si intendono i campioni prelevati sul campo nel corso dell'indagine.

(11) Si raccomanda di programmare l'approvvigionamento di ogni materiale di consumo (filtri, solventi, reagenti, lastre TLC, ecc.) in modo da effettuare un insieme quanto più numeroso possibile di determinazioni senza modificare marca, tipo e lotto di alcun materiale.

(12) L'accettabilità dei risultati ottenuti nei controlli del recupero e della ripetibilità è legata alla valutazione di fattori quali l'obiettivo dell'indagine ed il rapporto tra i livelli misurati ed i valori limite di emissione (o eventuali altri standard di riferimento). In particolare, a giudizio del responsabile dell'analisi, una ripetibilità relativamente scarsa può essere accettata se la conseguente imprecisione non inficia la conformità o meno del risultato al valore limite. Risultati scarsi, sia nel recupero che nella ripetibilità, sono possibili a concentrazioni intorno o poco superiori al limite di rivelabilità. Qualora non siano raggiunti i livelli di qualità indicati nel testo, i risultati delle analisi devono essere considerati come «concentrazione approssimata».

(13) Per «insieme omogeneo di campioni» si intende un insieme di campioni prelevati allo stesso impianto e ritenuti sostanzialmente omogenei per condizioni di combustione e per tipologia di materiale combusto. Si considera che il profilo gascromatografico dei campioni (cioè, i rapporti quantitativi tra i vari IPA), in assenza di significative variazioni nelle condizioni di combustione oppure nel materiale combusto, sia sostanzialmente costante.

(14) L'esigenza che non cambi l'operatore deriva, in particolare, dall'elevata manualità insita nella procedura di purificazione per TLC.

(15) La pompa ad acqua deve essere in condizioni ottimali di efficienza affinché sia possibile la distillazione del toluene.

Gli estratti relativi alle tre matrici possono anche essere concentrati ed analizzati separatamente. In questo caso, se il solvente di estrazione del materiale condensato o incondensabile è stato cloruro di metilene, conviene che la concentrazione finale in azoto sia effettuata subito prima della deposizione su TLC, per evitare il rischio che l'estratto vada a secco.

(16) Non risulta la presenza di IPA nel bianco-reagenti conseguenti all'uso della matita. Si tenga comunque presente questa potenziale fonte di interferenze nel valutare i risultati del bianco-reagenti.

(17) Se necessario (a seguito dei risultati ottenuti con il bianco-reagenti), la lastra viene ulteriormente lavata con la miscela di solventi impiegata come eluente.

Durante la delimitazione e l'asportazione della macchia, prestare la massima attenzione ad evitare contaminazione incrociata, attraverso la punta della matita e la spatola, sia tra i campioni che tra questi ed il riferimento. La matita per questa operazione deve essere differente da quella usata per le demarcazioni iniziali sulle lastre pulite. Lavare con acetone la spatola dopo aver asportato ogni singolo campione.



Il gel di silice può essere raccolto, ad esempio, sopra un foglio di carta formato protocollo aperto e poi frantumato per compressione dopo aver chiuso il foglio su se stesso.

(19) Il volume finale di 100 µl è indicativo: campioni che sono attesi molto carichi possono essere concentrati ad un volume finale maggiore.

Se deve essere aggiustato il volume mediante aggiunta di solvente, si raccomanda di impiegare una microsiringa di capacità immediatamente superiore a quella del volume da aggiungere.

(20) Tale miscela consente una buona valutazione delle prestazioni in quanto contiene alcune coppie di IPA la cui risoluzione dipende dalle condizioni operative. I gascromatogrammi della miscela dei 16 IPA «dell'EPA» sono comunemente riportati nella documentazione delle ditte che producono tale miscela.

(21) Il programma termico deve essere comunque tale da consentire: (a) la migliore separazione degli IPA da eventuali interferenze; (b) tempi di analisi relativamente brevi per evitare eccessivi allargamenti dei picchi degli IPA a maggior peso molecolare.

Se la colonna non consente di raggiungere la temperatura di 300°C, è possibile impiegare una temperatura massima inferiore (280-290°C).

(22) Iniettare il campione tal quale e poi il campione arricchito, ed individuare i picchi che presentano un incremento a seguito dell'arricchimento. A titolo indicativo, il campione arricchito può essere velocemente ottenuto prelevando con la siringa, in sequenza, ca. 0,2 µl della miscela standard, aria ed infine (dopo aver bagnato la punta dell'ago in toluene di lavaggio) 1,0 µl di campione. La concentrazione di tale miscela standard deve essere tale che l'aggiunta provochi un incremento dei picchi chiaramente individuabile ma non eccessivo (al punto da mascherare un eventuale sdoppiamento del picco arricchito). Iniezioni on column di volumi superiori sono sconsigliate in quanto possono dar luogo a peggioramento della risoluzione.

(23) A causa dei lunghi tR e delle piccole quantità presenti, i dibenzopireni si presentano come picchi relativamente piccoli, a base larga (e, per questo, spesso parzialmente sovrapposti a picchi interferenti) e con un tR non ben definito (in quanto non risulta graficamente ben definito l'apice del picco). La conferma mediante GC/MS è utile ma non conclusiva, a causa dei numerosi composti con peso molecolare 302, presenti nella zona di eluizione dei quattro dibenzopireni riportati in Tabella 1 (cfr. nota 25). Si raccomanda un'accurata applicazione del «metodo delle aggiunte», con la modifica del programma termico come riportate in sez. 14.4.a.

(24) In pratica, risulta difficoltoso (se non impossibile per determinate matrici) trovare una sostanza, idonea come standard interno, che eluisca in una zona sufficientemente pulita del gascromatogramma. Il metodo dello standard interno può essere impiegato se è possibile dimostrare che, nei campioni da analizzare, la misura di tale standard non è inficiata da picchi interferenti. In questo caso, lo standard interno (o più d'uno) viene aggiunto al campione purificato e pronto per l'analisi GC, come soluzione a piccolo volume (ad es., 10 µl) ed in concentrazione tale che la misura del picco GC risultante sia dell'ordine di grandezza di quella attesa per gli IPA da dosare.

Il metodo dello standard interno può trovare idonea applicazione, mediante impiego di IPA isotopicamente marcati, qualora l'analisi venga condotta in GC/MS (v. sez. 15.2.b).

(25) Si tenga presente, tuttavia, che il rivelatore a spettrometria di massa non consente la differenziazione di alcuni IPA isomeri, che va dunque effettuata mediante l'uso dei tR gascromatografici. Tale rivelatore consente quindi di confermare la presenza di un IPA con un determinato peso molecolare, il cui spettro può corrispondere - in linea generale - a più isomeri e, solo in particolari casi, ad uno specifico isomero.

(26) Il limite di rivelabilità deve essere stimato sul campione reale e non sulla miscela standard. Allo scopo, opportune quantità crescenti di una miscela standard di IPA vengono aggiunte ad un campione rappresentativo dell'insieme omogeneo di campioni (nota 13), fino ad ottenimento di un picco rivelabile.

Tabella 1 - IPA di riconosciuto interesse tossicologico a cui è applicabile il metodo.a

Nome comuneb	Abbrev.	Nome CAS	Altro sinonimo
Benz[a]antracene Benzanthracene	BaA	Benz[a]anthracene	1,2-
Benzo[b]fluorantene Benzofluoranthene	BbFA	Benz[e]acephenanthrylene	3,4-
Benzo[j]fluorantene Benzofluoranthene	BjFA	Benzo[j]fluoranthene	10,11-
Benzo[k]fluorantene Benzofluoranthene	BkFA	Benzo[k]fluoranthene	11,12-
Benzo[a]pirene	BaP	Benzo[a]pyrene	3,4-Benzopyrene
Indeno[1,2,3-cd]pirene Phenylene-pyrene	IP	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	2,3-o-
Dibenz[a,h]antracene Dibenzanthracene	DBahA	Dibenz[a,h]anthracene	1,2:5,6-



Dibenzo[a,l]pirene Dibenzopyrene	DBalP	Dibenzo[def,p]chrysene	1,2:3,4-
Dibenzo[a,e]pirene Dibenzopyrene	DBaeP	Naphto[1,2,3,4-def]chrysene	1,2:4,5-
Dibenzo[a,i]pirene Dibenzopyrene	DBaiP	Benzo[rst]pentaphene	3,4:9,10-
Dibenzo[a,h]pirene Dibenzopyrene	DBahP	Dibenzo[b,def]chrysene	3,4:8,9-

Segue tabella

Nome comune DM	Formula molec.	Peso Molec.	N.CAS	P.f. (°C)	P.eb. (°C)	Classif. IARCc
1990d						
Benz[a]antracene x	C ₁₈ H ₁₂	228,3	56-55-3	161	400	2A
Benzo[b]fluorantene x	C ₂₀ H ₁₂	252,3	205-99-2	168	481	2B
Benzo[j]fluorantene x	C ₂₀ H ₁₂	252,3	205-82-3	165	480	2B
Benzo[k]fluorantene x	C ₂₀ H ₁₂	252,3	207-08-9	216	480	2B
Benzo[a]pirene x	C ₂₀ H ₁₂	252,3	50-32-8	178	496	2A
Indeno[1,2,3-cd]pirene	C ₂₂ H ₁₂	276,3	193-39-5	164	536	2B
Dibenz[a,h]antracene x	C ₂₂ H ₁₄	278,4	53-70-3	267	524	2A
Dibenzo[a,l]pirene xf	C ₂₄ H ₁₄	302,4	191-30-0	162	595e	2B
Dibenzo[a,e]pirene xf	C ₂₄ H ₁₄	302,4	192-65-4	244	592e	2B
Dibenzo[a,i]pirene xf	C ₂₄ H ₁₄	302,4	189-55-9	282	594e	2B
Dibenzo[a,h]pirene xf	C ₂₄ H ₁₄	302,4	189-64-0	317	596e	2B

(Modificata da: Menichini, 1994).

CAS: Chemical Abstract Service.

a Per l'applicabilità ai dibenzopireni, si veda la nota 1.

b In ordine di eluizione gascromatografica.

c Cancerogenicità per l'uomo secondo IARC (1987). 2A: probabilmente cancerogeno, 2B: possibilmente cancerogeno.

d IPA la cui determinazione è richiesta dal DM 12-7-1990 (Gazzetta Ufficiale, 1990).

e Stimato dal tempo di ritenzione gascromatografico.

f Si veda la nota 2.

Appendice 1 - Metodo per il campionamento di microinquinanti in flussi gassosi convogliati *

*Riprodotta da: Gruppo di Studio Istituto Superiore di Sanità «Emissioni atmosferiche da impianti di incenerimento». Campionamento e dosaggio di microinquinanti in flussi gassosi convogliati. Istituto Superiore di Sanità, Roma, 1988 (Rapporti Istisan; 88/19).

1. Oggetto e campo di applicazione

Descrizione di un metodo per il prelievo dei seguenti microinquinanti particolati ed allo stato di vapore;

- Policlorodibenzodiossine (PCDD);



MAGISTER S.R.L.
Via S. Francesco da Paola n.6 - 46100 Mantova
Tel. 0376/1960701 Fax 0376/1960375
E-mail info@magistersrl.eu - www.magistersrl.eu

- Policlorodibenzofurani (PCDF);
- Metalli pesanti;
- Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA);
- Policlorobifenili (PCB);
- Policloronaftaline (PCN).

2. Principio del metodo

Prelievo dell'aeriforme in condizioni isocinetiche secondo quanto descritto nei metodi UNICHIM n. 402, 422, 467, 494.

Poiché i microinquinanti possono essere presenti oltre che allo stato particellare anche allo stato vapore, si rende necessario inserire nella linea di prelievo un condensatore ad alta efficienza. In tal modo è possibile il campionamento della fase allo stato di vapore per le varie classi di composti contenuti nell'emissione.

A valle del condensatore viene inserita una trappola assorbente o adsorbente per trattenere eventuali vapori non condensati, al fine di verificare l'efficacia del campionamento.

Qualora le sostanze sottoposte al campionamento dovessero essere rivelate anche nella suddetta trappola in quantità maggiore del 5% rispetto al totale rivelato, il campionamento dovrà essere ripetuto.

I campioni da sottoporre all'analisi saranno quindi:

- materiale particellare contenuto nel sistema filtrante;
- condensa;
- soluzione di assorbimento o materiale adsorbente.

3. Apparecchiatura

Apparecchiatura per il prelievo delle emissioni già descritta nei metodi UNICHIM 402, 467, 494, con l'aggiunta di un sistema di raffreddamento ad alta efficienza, un condensatore in vetro, una trappola per gli incondensati.

3.1 Sonda di prelievo

Sonda di prelievo in acciaio inox o preferibilmente in vetro Pyrex o quarzo, munita di ugelli intercambiabili di varie sezioni e di un cestello contenente il mezzo filtrante.

La scelta del tipo di sonda viene effettuata in funzione della temperatura, della composizione dell'effluente e della classe di composti da rilevare.

Il materiale filtrante è costituito di lana di quarzo e da filtro in fibra di vetro.

3.2 Sistema refrigerante

Sistema refrigerante costituito da criostato e condensatore a serpentina in vetro con raccogliore di condensa, mantenuto ad una temperatura compresa tra 0 e 5°C, mediante bagno termostatico.

3.3 Sistema adsorbente o assorbente

È costituito da una trappola contenente materiale adsorbente (Carbopack-B 20-mesh, resine sintetiche tipo Tenax, Amberlite, ecc.) a basso sviluppo superficiale o da gorgogliatore contenente glicol etilenico mantenuto alla temperatura di 0-5°C.

3.4 Procedimento

Per il campionamento dell'emissione seguire le procedure descritte nel metodo UNICHIM 494. Campionare una quantità di aeriforme tale da garantire il raggiungimento del limite di rivelabilità per la classe o lo specifico microinquinante che si vuole valutare.

Al termine delle operazioni di prelievo lavare accuratamente la sonda ed il condensatore con lo stesso solvente che verrà utilizzato per l'estrazione. Tale soluzione viene aggiunta successivamente al solvente utilizzato per la estrazione dei microinquinanti organici dalla condensa.

Alla fine del campionamento portare all'estrazione il materiale particellare, la condensa e l'adsorbente o la soluzione contenuti nella trappola.

Conservare i campioni e gli standards in frigorifero ed al riparo dalla luce al fine di evitare eventuali degradazioni.

4. Estrazione

4.1 Reagenti Per l'estrazione utilizzare reagenti ad elevato grado di purezza, tale che una prova in bianco, nelle stesse condizioni analitiche, non dia interferenze.

4.1.1 Toluene.

4.1.2 Metanolo.

4.1.3 Metilene Cloruro.

4.2 Particolato

In un estrattore tipo Soxhlet si introduce il sistema filtrante (lana di vetro + filtro in fibra di vetro) sul quale è stato campionato il materiale particellare.

L'estrazione viene effettuata a caldo utilizzando uno dei seguenti solventi:

- toluene, nel caso di matrici a prevalente composizione carboniosa;
- toluene + metanolo 4:1, nel caso di matrici a prevalente composizione inorganica.

In entrambi i casi devono essere effettuati non meno di 300 cicli nell'estrattore.

4.3 Condensato

Il condensato raccolto viene estratto con solvente nell'estrattore liquido-liquido o in imbuto separatore.

Il rapporto solvente/condensa non deve essere inferiore a 1:10.

Nel caso venga utilizzato l'imbuto separatore, l'estrazione viene effettuata con cloruro di metilene per almeno tre



volte, agitando ogni volta energicamente per 2 minuti. Il solvente proveniente dall'estrazione viene percolato su colonna contenente Na_2SO_4 anidro per eliminare l'umidità residua.

Si lava il solfato di sodio con una piccola porzione di solvente fresco che viene aggiunto all'eluato secco precedente.

L'estratto viene portato a secco sotto flusso di azoto a temperatura ambiente e ripreso con toluene a piccolo volume.

4.4 Incondensabili

Il materiale adsorbente viene estratto in estrattore tipo Soxhlet con toluene secondo il procedimento già descritto per il particolato.

Il glicol etilenico, diluito con H_2O 1:2, viene estratto con cloruro di metilene secondo il procedimento descritto per il «Condensato».

Gli estratti del particolato e della condensa possono essere trattati separatamente o riuniti in una unica soluzione.



ALLEGATO 4 - Determinazione di composti organici volatili per adsorbimento su carboni attivi ed analisi gascromatografica.

Metodo contenuto nella Norma UNI 10493

Ove riportato nella normativa vigente, in riferimento alle emissioni inquinanti in atmosfera, per «composti organici volatili» si devono intendere, oltre quelli indicati al punto A1 della Norma UNI 10493, anche:

«Sostanze organiche sotto forma di gas e vapore» (eventualmente espresse come «Carbonio organico totale»);

«Solventi organici»;

«Solvente»;

«Sostanze organiche volatili (SOV)».

«Sostanze organiche»

Il metodo contenuto nella Norma UNI 10493, sostituisce il Metodo UNICHIM 631, riportato all'interno del Manuale UNICHIM 122/1986, indicato nel DM 12/7/90, Allegato 4, Tabella 4.1.



ALLEGATO 5 - Determinazione di composti organici volatili (COV) espressi come carbonio organico totale nei flussi gassosi convogliati. Metodo strumentale automatico con rivelatore a ionizzazione di fiamma (FID). Metodo contenuto nella Norma UNI 10391

Ove riportato nella normativa vigente, in riferimento alle emissioni inquinanti in atmosfera, per «composti organici volatili» si devono intendere anche:

«Sostanze organiche sotto forma di gas e vapore» (eventualmente espresse come «Carbonio organico totale»);

«Solventi organici»;

«Solvente»;

«Sostanze organiche volatili (SOV)».

«Sostanze organiche»

